

## Формирование никель-платинового силицидного слоя в качестве барьерного для диода Шоттки

П. В. Кучинский, Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин,  
Т. Б. Ковалева, В. А. Солодуха\*, А. С. Турцевич\*,  
Я. А. Соловьев\*, С. В. Гапоненко\*\*

Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,  
Минск, Беларусь, e-mail: niipfr@bsu.by

\*ОАО "ИНТЕГРАЛ", Минск, Беларусь

\*\* Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

*Предложен новый метод формирования барьера Шоттки, который включает магнетронное нанесение из многокомпонентной мишени, содержащей ванадий, платину и никель, тонкой пленки на кремнии с последующей ступенчатой термообработкой. С использованием данного метода изготовлены диоды Шоттки с высотой барьера 0,69–0,71 В. Установлено, что барьерный слой состоит из силицидной фазы  $Ni_{1-x}Pt_xSi$ .*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное нанесение, силициды никеля, силициды платины, высота барьера Шоттки.

### Введение

Наиболее сильное влияние на электрические характеристики диодов Шоттки оказывает выбор контактного металла, от которого зависит высота барьера Шоттки. При малой величине высоты барьера диод Шоттки имеет сравнительно большую плотность обратного тока, который к тому же экспоненциально возрастает с увеличением температуры кристалла и приложенного обратного напряжения. Применение металлов с большой высотой барьера к кремнию позволяет значительно уменьшить обратный ток диода Шоттки [1, 2]. Одним из распространенных материалов данного класса является моносилицид платины, который легко образуется при взаимодействии пленок Pt с подложками Si и характеризуется большой высотой потенциального барьера с *n*-типом кремния (0,82 В). Но в ряде работ [3, 4] отмечено, что использование чистых платиновых пленок и стандартных термообработок при 550 °С (для получения фазы PtSi) при формировании барьеров Шоттки для силовой электроники, где линейные размеры контактов в приборах достигают единиц и десятков миллиметров, имеет ряд недостатков. Основными и главными недостатками данного режима термообработки являлись большая неоднородность по толщине получаемых слоёв, а также высокие напряжения на границах кремний—металл, что приводило к отслоению силицидного слоя. Также в работах [3, 4] показано, что дополнительное нанесение пленки никеля на платину при последующем образовании силицидных слоев (550 °С, 30 мин) приводило к воспроизводимому формированию более качественного барьера Шоттки (хорошая

© П. В. Кучинский, Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, Т. Б. Ковалева,  
В. А. Солодуха, А. С. Турцевич, Я. А. Соловьев, С. В. Гапоненко, 2014

гомогенность толщин и размеров зерен в слоях силицидов, качественная граница кремний—металл, высота барьера —  $\sim 0,82$  В). Полученный в работах [3, 4] слой силицидов PtSi и NiSi имел лучшие структурные характеристики.

В связи с тем, что силицид платины Pt<sub>2</sub>Si может образовываться уже при 200 °С [5], в данной работе предложено использовать двустадийную термообработку. На первой стадии низкотемпературной обработки (200—450 °С) предполагалось получать преимущественно силицидную фазу платины на границе кремний—металл, поскольку фаза Ni<sub>2</sub>Si образуется при температурах 280—300 °С [6]. Последующая стандартная термообработка (550 °С) должна приводить к полному завершению процесса формирования слоев моносилицидов платины и никеля в параллельных контактах барьера Шоттки.

### Методика эксперимента

Пленки сплава никель—платина—ванадий толщиной 35 и 70 нм нанесли магнетронным распылением сплавной мишени с соотношением компонентов 77 : 18 : 5 (% (мас.)) на подложки монокристаллического кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,6 Ом·см и ориентацией (111). Наличие ванадия обеспечивало создание немагнитного многокомпонентного сплава металлов, который способствовал более устойчивому и воспроизводимому процессу нанесения пленок. Полученные пленки подвергали одно- и двустадийному отжигу в инертной среде. Одностадийный отжиг осуществляли при температуре 550 °С в течение 30 мин. При двустадийном отжиге температуру первой стадии варьировали в пределах 200—450 °С. Вторую стадию отжига проводили при температуре 550 °С в течение 30 мин. Затем непрореагировавшие с кремнием остатки сплава никель—платина—ванадий удаляли в растворе царской водки. На базе полученных силицидных слоев также формировали структуры диодов Шоттки с охранным кольцом (размер кристалла 3,176x3,176 мм) (рис. 1). Кристаллы диодных структур собирали в пластмассовый корпус КТ-28 (ТО-220).

Характеристики структуры композитных сплавов Ni—Pt—V после нанесения пленок и термообработок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарном (“plan-view”) и поперечном (“cross-section”) сечениях, а также электронной дифракции. Элементный и фазовый состав в композитных слоях металлов и силицидов

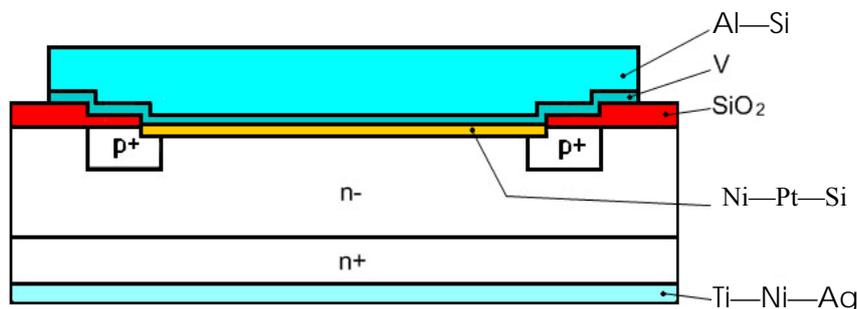


Рис. 1. Структура диода Шоттки с барьером из композитного сплава Ni—Pt—V.

изучали методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и комбинационного рассеяния света.

Вольт-амперные характеристики диодных структур исследовали с помощью программно-аппаратного комплекса прецизионных измерений HP4156B (Hewlett-Packard, США). Высоту барьера определяли по прямой ВАХ диодов Шоттки графоаналитическим методом с реализацией в табличном процессоре Excel.

Расчет содержания никеля и платины в контактно-барьерной структуре проводили в рамках модели параллельных контактов из силицидов никеля и платины [7] методом оптимизации параметров следующего выражения средствами табличного процессора EXCEL:

$$\varphi_B = -\frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{S_{NiSi}}{S} \left[ \exp\left(\frac{-q\varphi_{NiSi}}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-q\varphi_{PtSi}}{kT}\right) \right] + \exp\left(\frac{-q\varphi_{PtSi}}{kT}\right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\varphi_B$  — результирующая высота барьера;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $q$  — элементарный заряд;  $S_{NiSi}$  — доля площади выпрямляющего контакта, занимаемая силицидом никеля;  $S$  — суммарная площадь выпрямляющего контакта;  $\varphi_{NiSi}$  — высота барьера Шоттки силицида никеля на кремнии;  $\varphi_{PtSi}$  — высота барьера Шоттки силицида платины на кремнии. Расчеты выполняли в предположении, что при указанных режимах термообработки образуются моносилициды платины и никеля, а содержащийся в композитном сплаве ванадий не вступает в реакцию с кремнием и не оказывает влияния на высоту барьера Шоттки. В таком случае содержание каждого металла в силицидном слое определяется как

$$N_{Ni} = S_{NiSi}/2, \quad (2)$$

$$N_{Pt} = (1 - S_{NiSi})/2, \quad (3)$$

где  $N_{Ni}$  и  $N_{Pt}$  — содержание никеля и платины в силицидном слое (% (ат.)).

### Результаты и их обсуждение

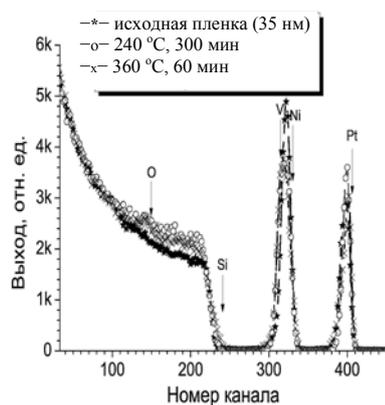
Результаты определения высоты барьера Шоттки и доли площади, занимаемой силицидом никеля, представлены в таблице. Видно, что высота барьера сильно зависит от режимов первой стадии термообработки. Изменения высоты барьера составляют до 15 мВ. Максимальная высота барьера наблюдается при температуре первой стадии термообработки 300 °С. Рассчитанное в рамках модели параллельных контактов из силицидов никеля и платины содержание платины в барьере Шоттки в зависимости от условий термообработки варьируется в пределах 41—45% (ат.). Но эти значения значительно превышают содержание платины в исходном композитном сплаве (~6,12% (ат.)).

Результаты РОР исследований (рис. 2) не подтверждают модель формирования параллельных контактов из силицидов никеля и платины на границе кремний—металл, поскольку измеренные концентрации платины вблизи границы гораздо ниже расчетных.

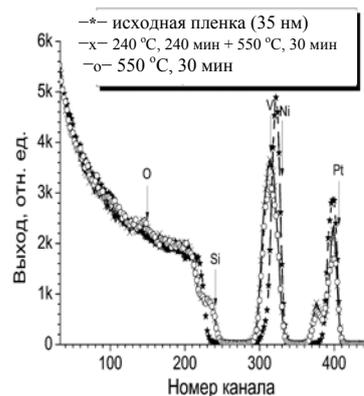
При температуре отжига 240 °С существенного перераспределения платины и никеля в композитном сплаве не происходит. В работе [5] при аналогичных условиях нанесения и отжига при 240 °С наблюдался полный переход пленки чистой платины (40 нм) в фазу Pt<sub>2</sub>Si, а при 360 °С — в фазу PtSi. В нашем случае при температуре 360 °С имеет место лишь

**Высота барьера Шоттки контактных структур, полученных из композитного сплава Ni—Pt—V при различных режимах термообработки**

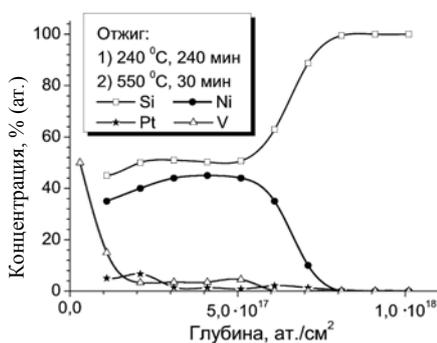
Термообработка		$\Phi_{В, В}$	$\Phi_{PtSi, В}$	$\Phi_{NiSi, В}$	$S_{NiSi}/S$	$N_{Pt, \% (ат.)}$
I стадия	II стадия					
240 °С, 240 мин	550 °С, 30 мин	0,694	0,82	0,65	0,171	41,4
300 °С, 180 мин		0,709			0,096	45,2
360 °С, 120 мин		0,702			0,124	43,8
450 °С, 90 мин		0,704			0,115	44,2



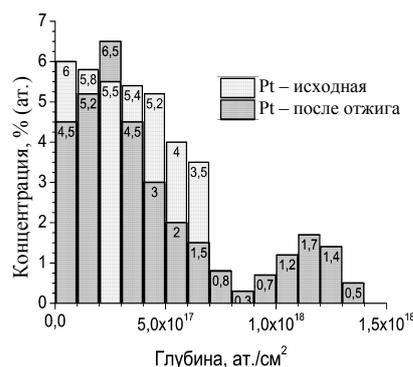
*a*



*б*



*в*



*г*

Рис. 2. Результаты РОР исследований: *a, б* — спектры РОР после первой и второй стадий термообработки соответственно; *в* — профили примеси в композитном слое (35 нм) после термообработки; *г* — профили платины в слое после нанесения (70 нм) и термообработки (300 °С + 550 °С).

незначительное перераспределение металлов в области границы кремний—металл с формированием силицидной фазы, о чем свидетельствует появление ступеньки на профиле кремния в области 230—240 каналов (рис. 2, *a*). Следовательно, температура силицидообразования платины в сплаве с никелем выше таковой чистой пленки платины. На второй стадии термообработки (550 °С) происходит полный переход композитного сплава в моносилицидную фазу, на что указывает высота ступеньки на профиле кремния (210—250 каналы) (рис. 2, *б*). Для никеля

(область 280—340 каналов) наблюдается равномерное уширение пика при отжиге (550 °С). Концентрация никеля в формируемом слое силицида составляет более 40% (ат.), что свидетельствует об образовании фазы NiSi. В области выхода (360—410 каналы) спектров РОР от платины имеет место бимодальное перераспределение пика, на что указывает преимущественная диффузия платины в область контакта кремний—металл. Концентрация платины в этой области составляет порядка 1,5—2% (ат.) для толщины и 70 и 35 нм нанесенных композитных сплавов. Интересно, что появление на спектрах РОР бимодального пика в области платины после термообработки при 550 °С не зависит от исходной толщины (35 и 70 нм) нанесенных металлических сплавов (рис. 2, в, г), а форма бимодального пика сравнима и пропорциональна толщине пленок.

На рис. 3 представлены результаты ПЭМ исследований в геометрии "plan-view" нанесенной пленки композитного сплава Ni—Pt—V (35 нм), а также после одно- и двустадийной термообработок. Исходная пленка сплава имеет мелкозернистую поликристаллическую структуру (рис. 3, а, слева) с кубическим типом решетки, близкой по параметрам к чистой пленке никеля. Термообработка приводит к образованию поликристаллического силицидного слоя с размером зерен 100—300 нм, имеющего

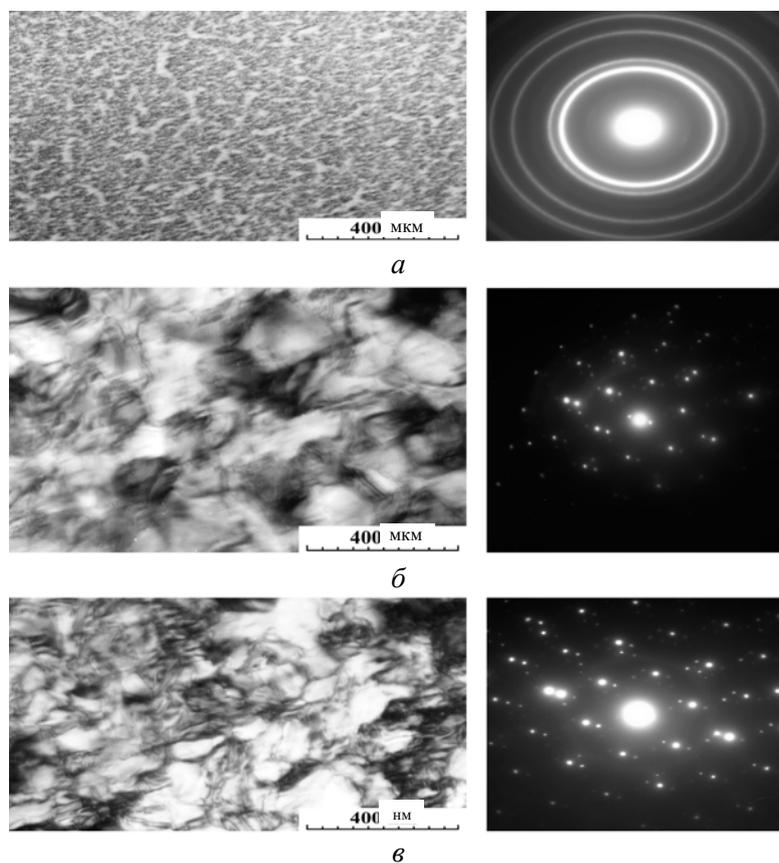


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ микрофотографии (слева) и картины электронной дифракции (справа) после нанесения композитных слоев Ni—Pt—V на кремниевые пластины (а) и термообработок: б — одностадийная — 550 °С, 30 мин; в — двустадийная — 240 °С, 240 мин и 550 °С, 30 мин.

орторомбическую структуру атомной решетки (типа МпР), близкой к фазе NiSi. В случае использования двустадийной термообработки поликристаллические слои имеют более однородное распределение по размеру зерен и более четкие межзеренные границы. Анализ картин электронной дифракции показал, что межплоскостные расстояния в данном случае отличаются от справочных данных в сторону больших значений (5—10%).

Наибольшее увеличение межплоскостных расстояний в фазе NiSi зарегистрировано при использовании двустадийной термообработки с первым отжигом при 300 °С, что, вероятно, вызвано наличием в слоях растягивающих напряжений за счет присутствия большого количества атомов платины. Появление на картинах электронной дифракции экстра-рефлексов объясняется нами наличием дефектов структуры в зернах (микродвойников). Рефлексов, связанных с фазами силицидов платины, не обнаружено.

Результаты ПЭМ исследований хорошо согласуются и с данными исследований методом комбинационного рассеяния света (рис. 4). Пять полос, присутствующих в КР-спектрах на рис. 4 (192, 209, 287, 308, 357 (360) см<sup>-1</sup>), по своему положению близки к линиям NiSi из работ [8, 9] и, несомненно, соответствуют моносилциду никеля NiSi. Каждая из полос с наличием NiSi на рис. 4 смещена на 3—5 см<sup>-1</sup> в область низких частот по сравнению с литературными данными. Такое смещение полос комбинационного рассеяния известно и объясняется обычно изменением расстояния между атомами вследствие напряжений.

Наши данные хорошо согласуются и с результатами работы [10], где показано, что в пленках никеля с добавлением платины (4% (ат.)) процесс силицидообразования при температурах 500—900 °С протекает с существенным перераспределением атомов Pt. Это указывает на участие платины в формировании фаз силицидов. Однако в спектрах комбинационного рассеяния света пики с наличием силицидов платины не обнаружены, как и в нашем случае. Авторы работы [10] объясняют данный факт формированием термостабильного (до 900 °С) силицидного сплава Ni(Pt)Si. Силицидные фазы NiSi и PtSi имеют одинаковую орторомбическую структуру атомной решетки (типа МпР) с небольшими различиями в ее параметрах. Поэтому небольшие количества атомов платины могут быть растворены в решетке NiSi с формированием термостабильной фазы

Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si. Однако расстояния между атомами Pt—Si в структуре силицида PtSi значительно

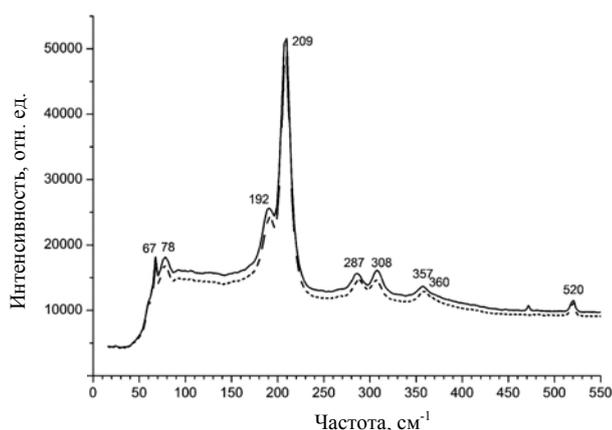


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света от пленок Ni—Pt—V на кремнии после одно- (---) и двустадийного (—) отжигов.

больше, чем между атомами Ni—Si в фазе NiSi. Поэтому замещение атомов никеля атомами платины в структуре силицида NiSi должно приводить к увеличению межплоскостных расстояний данной структуры [11] и, как следствие, к появлению избыточных напряжений. С этим фактом хорошо согласуются и наши данные о смещении в сторону низких частот полос комбинационного рассеяния света от фазы силицида NiSi. Также об этом свидетельствуют и результаты наших ПЭМ исследований, где зарегистрировано увеличение межплоскостных расстояний формируемого силицидного слоя.

Результаты ПЭМ исследований поперечных сечений образцов показали (рис. 5), что при двустадийной термообработке нанесенных композитных слоев Ni—Pt—V наблюдается более качественная граница силицидного слоя (фазы Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si) с кремниевой подложкой (ср. рис. 5, б и в). Зерна в силицидной фазе Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si имеют преимущественно столбчатую структуру с четкими межзеренными границами. При использовании одностадийной термообработки в зернах фазы Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si регистрируется большее количество вторичных дефектов структуры (микродвойники, дефекты упаковки).

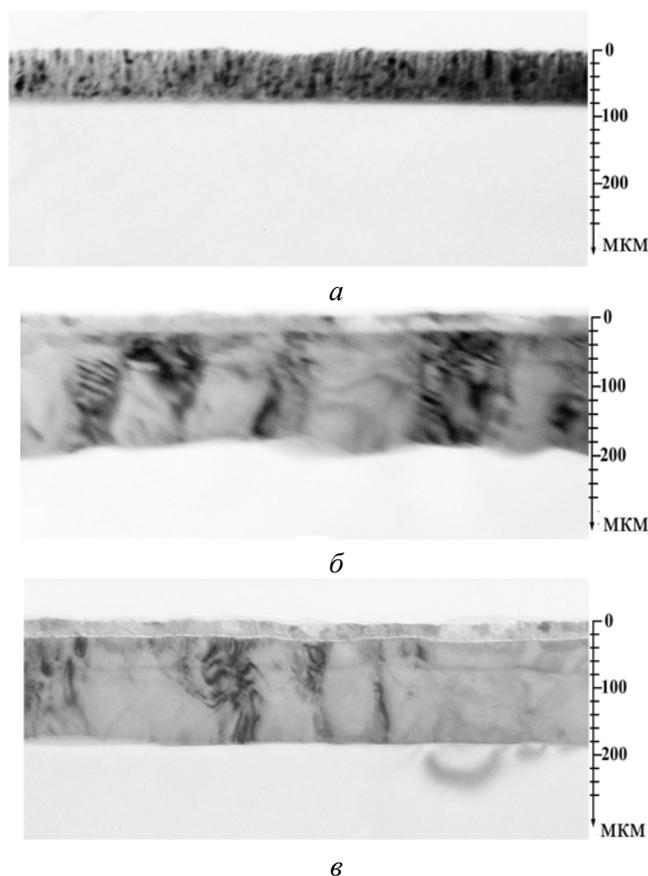


Рис. 5. ПЭМ изображения поперечных сечений образцов композитных сплавов Ni—Pt—V после нанесения пленки (а) и термообработок: б — одностадийная — 550 °С, 30 мин; в — двустадийная — 300 °С, 180 мин и 550 °С, 30 мин.

## Выводы

Магнетронным нанесением на кремниевые подложки композитных сплавов на основе металлов Ni—Pt—V с последующей ступенчатой термообработкой получены структуры с высотой барьера Шоттки 0,69—0,71 В. Установлено, что барьерный слой состоит из силицидной фазы Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si с включением в области контакта до 2% (ат.) платины. Показано, что определяющее влияние на высоту барьера оказывает количество платины на границе раздела с кремнием. Наибольшее содержание платины на границе раздела обеспечивается при двустадийной термообработке, при температурах первой стадии термообработки 240—300 °С. Использование двустадийной термообработки для процесса силицидообразования в системе кремний—композитный сплав металлов Ni—Pt—V позволяет получать более совершенную структуру силицидного слоя, а также более качественную границу кремний—силицид по сравнению с одностадийной термообработкой. Полученные в данных условиях переходные слои силицидов Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si характеризуются крупнозернистой структурой, практически близкой к монокристаллической, и пригодны для формирования приборных структур диодов Шоттки.

1. *Попов С.* Силовые диоды Шоттки // Электронные компоненты. — 2002. — № 8. — С. 77—81.
2. *Попов С.* Диоды Шоттки для преобразовательной техники // Там же. — 2002. — № 3. — С. 35—38.
3. *Турцевич А. С.* Структурно-морфологические особенности границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники / [А. С. Турцевич, Д. Л. Ануфриев, Я. А. Соловьев, О. В. Мильчанин] // Вакуумная техника и технология. — 2006. — № 16. — С. 271.
4. *Турцевич А. С.* Особенности формирования границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники / [А. С. Турцевич, Я. А. Соловьев, Д. Л. Ануфриев, О. В. Мильчанин] // Докл. БГУИР. — 2006. — 4, № 4. — С. 53.
5. *Комаров Ф. Ф.* Низкотемпературный метод формирования контактного слоя силицида платины для силовых диодов Шоттки / [Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин, Т. Б. Ковалева и др.] // Материалы 9 Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом", 20—22 сентября 2011 г., Минск, Беларусь. — Минск : Издательский центр БГУ. — С. 365—367.
6. *Zhao F. F.* Thermal stability study of NiSi and NiSi<sub>2</sub> thin films / [F. F. Zhao, J. Z. Zheng, Z. X. Shen et al.] // Microelectronic Engineering. — 2004. — No. 71. — P. 104—111.
7. *Ohdomari I.* Parallel silicide contacts / I. Ohdomari, K. N. Tu // J. Appl. Phys. — 1980. — 51, No. 7. — P. 3735—3739.
8. *Sasaki T.* Raman study of low-temperature formation of nickel silicide layers / [T. Sasaki, S. Nishibe, H. Harima et al.] // 14th IEEE Internat. conf. on Advanced Thermal processing of Semiconductors, Kyoto, 2006. — P. 217—222.
9. *Bhaskaran M.* In situ micro-Raman analysis and X-ray diffraction of nickel silicide thin films on silicon / [M. Bhaskaran, S. Sriram, T. S. Perova et al.] // Micron. — 2009. — No. 40. — P. 89—93.
10. *Seng H. L.* Micro-RBS study of nickel silicide formation / [H. L. Seng, T. Osipowicz, P. S. Lee et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. — 2001. — B 181. — P. 399—403.
11. *Ikarashi N.* Silicide formation of Pt added Ni at low temperature: Control of NiSi<sub>2</sub> formation / N. Ikarashi, K. Masuzaki // J. Appl. Phys. — 2011. — No. 109. — P. 063506.

## Формування нікель-платинового сіліцидного шару в якості бар'єрного для діода Шоттки

П. В. Кучинський, Ф. Ф. Комаров, О. В. Мільчанін, Т. Б. Ковалева,  
В. А. Солодуха, А. С. Турцевіч, Я. А. Солов'єв, С. В. Гапоненко

*Запропоновано новий метод формування бар'єра Шоттки, який включає магнетронне нанесення з багатокомпонентної мішені, що має в складі ванадій, платину та нікель, тонкої плівки на кремнії з наступною ступеневою термообробкою. З використанням данного методу виготовлено діоди Шоттки з висотою бар'єру 0,69—0,71 В. Встановлено, що бар'єрний шар складається з сіліцидної фази  $Ni_{1-x}Pt_xSi$ .*

**Ключові слова:** тонкі плівки, магнетронне нанесення, сіліциди нікеля, сіліциди платини, висота бар'єра Шоттки.

## Formation of nickel-platinum silicide layer as a barrier Schottky diodes

P. Kuchynski, F. Komarov, O. Milchanin, T. Kovaleva, V. Saladukha,  
J. Solovjov, A. Turtsevich, S. Gaponenko

*A new method of forming a Schottky barrier, including a magnetron deposition of thin compound metal films (Pt, Ni and V) on silicon and a subsequent heat treatment step, was proposed. Using this method Schottky diodes were fabricated with a barrier height from 0,69 to 0,71 V. It was found that the barrier layer consists of  $Ni_{1-x}Pt_xSi$  silicide phase.*

**Keywords:** thin films, magnetron deposition, silicide of nickel.